

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-056450

(43)Date of publication of application : 25.02.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

G03F 7/029

G03F 7/039

// C08F 2/50

(21)Application number : 10-221923

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD  
MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 05.08.1998

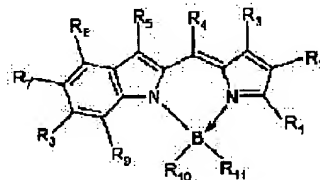
(72)Inventor : IMAI GENJI  
KOGURE HIDEO  
OGISO AKIRA  
MISAWA TSUTAYOSHI  
NISHIMOTO TAIZO  
TSUKAHARA TAKASHI  
TAKUMA HIROSUKE

(54) POSITIVE VISIBLE LIGHT SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin composition capable of being treated under light safelight conditions and superior in sensitivity by incorporating a specified benzopyromethene compound photosensitizer in the photosensitive resin composition and making the absorbance of a nonexposed film formed from this composition to a specified value or less in the specified region of the maximum wavelength of the safelight.

SOLUTION: This positive visible light sensitive resin composition is used under the environment irradiated with safelight high in a relative luminosity factor having a maximum wavelength selected from the region of 1,500-620 nm. This composition contains a positive visible light sensitive resin and a photosensitizer of a benzopyromethene compound represented by formula and the absorbance of a nonexposed film formed from this composition is made to  $\cdot 0.5$  in the region of the maximum wavelength of the safelight,  $\pm 30$  nm. In the formula, each of R1-R3 and R5-R9 is, independently, an H or halogen atom or a nitro, cyano, or hydroxy group or the like; R4 is an H atom or a cyano group or the like and each of R10 and R11 is, independently, a halogen atom or an alkyl group or the like.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-56450

(P2000-56450A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	キーワード* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 Z 2 H 0 2 5
		7/029	4 J 0 1 1
		7/039	
// C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平10-221923

(22) 出願日 平成10年8月5日 (1998.8.5)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区亀が岡三丁目2番5号

(72) 発明者 今井 玄児

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(74) 代理人 100070219

弁理士 若林 忠 (外4名)

最終頁に続く

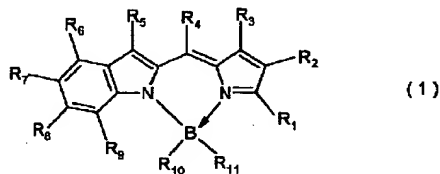
## (54) 【発明の名称】 ポジ型可視光感光性樹脂組成物及びその用途

## (57) 【要約】

【課題】 可視光に対する感度、安全作業性、作業効率、製品の品質安定性に優れたポジ型可視光感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 500～620 nmの範囲から選ばれた最大波長を有する比視感度の大きい安全光の照射環境下で使用するポジ型可視光感光性樹脂組成物であり、該組成物がポジ型可視光感光性樹脂及び下記一般式 (1) で表されるベンゾピロメテン系化合物の光増感剤とを含有したポジ型可視光感光性樹脂組成物であって、その組成物から形成される未感光被膜の吸光度が上記安全光の最大波長の±30 nmの範囲において0.5以下であることを特徴とするポジ型可視光感光性樹脂組成物。

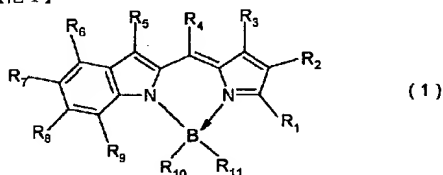
【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 500～620nmの範囲から選ばれた最大波長を有する比視感度の大きい安全光の照射環境下で使用するポジ型可視光感光性樹脂組成物であり、該組成物がポジ型可視光感光性樹脂及び下記一般式(1)で表されるベンゾピロメテン系化合物の光増感剤とを含有したポジ型可視光感光性樹脂組成物であって、その組成物から形成される未感光被膜の吸光度が上記安全光の最大波長の±30nmの範囲において0.5以下であることを特徴とするポジ型可視光感光性樹脂組成物。

## 【化1】



〔式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、アルキル基、ハロゲンアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、ジアルキルアミノカルボニル基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アリールアミノカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラール基、アリール基、ヘテロアリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニルオキシカルボニル基、アラールキルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアルコキシカルボニル基、モノ(ヒドロキシアルキル)アミノカルボニル基、ジ(ヒドロキシアルキル)アミノカルボニル基、モノ(アルコキシアルキル)アミノカルボニル基、ジ(アルコキシアルキル)アミノカルボニル基、アルケニル基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノ(ヒドロキシアルキル)アミノ基またはジ(ヒドロキシアルキル)アミノ基を表し、R<sub>4</sub>は水素原子、シアノ基、アルキル基、アラール基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基を表し、R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アラール基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基またはアルコキシアルコキシ基を示す。〕

【請求項2】 安全光がナトリウムを主成分とする放電ランプ(光波長が589nmのD線を主体とするもの)によるものであることを特徴とする請求項1に記載のポジ型可視光感光性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1記載のポジ型可視光感光性樹脂組成物と溶剤とを含有してなるポジ型可視光感光性材料

用組成物。

【請求項4】 請求項1記載のポジ型可視光感光性樹脂組成物を基材上に含有してなるポジ型可視光感光性材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の安全光で用いる特異な構造を有するベンゾピロメテン系化合物の光増感剤を含有してなるポジ型可視光感光性樹脂組成物に係わる。

## 【0002】

【従来の技術】近年、光反応を用いた情報、あるいは画像記録の分野で、従来のフィルム原稿等を用いた紫外線による記録方法に代わり、コンピュータによって電子編集された原稿を、そのまま、高出力レーザーを用いて直接出力し、記録する方法が検討されている。この方法は、レーザーによる直接書き込みにより、記録、画像形成工程が、大幅に簡略化できるという利点を持つ。

【0003】現在、一般的に使用されている高出力で安定なレーザー光源は、可視領域にその出力波長を有するものが多い。具体的には、波長488nmおよび514.5nmに安定な共振線を持つアルゴンレーザー、あるいは第二高調波として532nmに輝線を持つYAGレーザー等が汎用されている。そのため、それらの波長に対して高感度な化合物が望まれているが、従来使用されてきた紫外線用の感光剤では、可視領域での感度が低いため使用できなかった。また、ピリウム塩、またはチオピリウム塩類等の添加で、可視部での感度の向上は可能ではあるが、その感光層の保存安定性が低く、使用するのが困難であった。

【0004】可視領域に感光性を有する化合物として、例えば、7-ジエチルアミノ-3-ベンゾチアゾイルクマリン(慣用名：クマリン-6)、あるいは、ビス〔3-(7-ジエチルアミノクマリン)〕ケトン(慣用名：ケトクマリン)が知られているが、これらは、最大吸収波長が450nm前後にあるために、アルゴンレーザーの488nmよりは短波長であり、感度が不十分である。また、特開平4-18088に記載の4-置換-3-ベンゾチアゾイルクマリン化合物は、アルゴンレーザーの488nmには高感光性を示すものの、514.5nmあるいはYAGレーザーの第二高調波である532nmには吸収をほとんど持たず、感度向上の余地を残していた。

【0005】また、上記のような可視光線で反応させるポジ型可視光感光性樹脂組成物は、このものを取り扱う場合には、暗赤色の着色剤を外管にコーティングもしくは暗赤色のフィルムを外管に巻き付けることにより着色した蛍光灯等の電灯を安全光(作業灯)として使用されている。しかしながら、このような暗赤色の安全光の環境下では、塗布後の塗膜状態の検査が容易ではないこ

と、塗装装置、照射装置、輸送装置等の検査が容易でないことなどから安全作業性、作業効率、製品品質安定性等が劣るといった問題点があった。また、着色しない蛍光灯を安全灯として使用した場合には作業環境は明るく問題ないが、感光性樹脂によっては感光が必要のない箇所まで感光する恐れがあり問題となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、明るい安全光の条件下で取り扱うことが可能な感度に優れたポジ型可視光感光性樹脂組成物を提供するものである。

【0007】

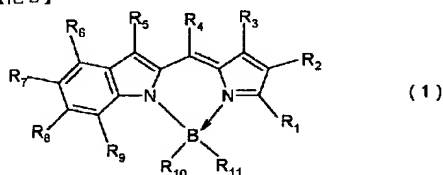
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の安全光で使用する特定の可視光感光性樹脂組成物を開発することにより従来からの問題点を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、

1、500～620nmの範囲から選ばれた最大波長を有する比視感度の大きい安全光の照射環境下で使用するポジ型可視光感光性樹脂組成物であり、該組成物がポジ型可視光感光性樹脂及び下記一般式(1)で表されるベンゾピロメテン系化合物の光増感剤とを含有したポジ型可視光感光樹脂組成物であって、その組成物から形成される未感光被膜の吸光度が上記安全光の最大波長の±30nmの範囲において0.5以下であることを特徴とするポジ型可視光感光性樹脂組成物、

【0009】

【化2】



【式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルキル基、ハロゲンアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、ジアルキルアミノカルボニル基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、アリールアミノカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラールキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニルオキシカルボニル基、アラールキルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアルコキシカルボニル基、モノ(ヒドロキシアルキル)アミ

ノカルボニル基、ジ(ヒドロキシアルキル)アミノカルボニル基、モノ(アルコキシアルキル)アミノカルボニル基、ジ(アルコキシアルキル)アミノカルボニル基、アルケニル基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノ(ヒドロキシアルキル)アミノ基またはジ(ヒドロキシアルキル)アミノ基を表し、R<sub>4</sub>は水素原子、シアノ基、アルキル基、アラールキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルケニル基を表し、R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アラールキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基またはアルコキシアルコキシ基を示す。】

【0010】2、安全光がナトリウムを主成分とする放電ランプ(光波長が589nmのD線を主体とするもの)によるものであることを特徴とする上記のポジ型可視光感光性樹脂組成物、

3、上記のポジ型可視光感光性樹脂組成物と溶剤とを含有してなるポジ型可視光感光性材料用組成物、

4、上記のポジ型可視光感光性樹脂組成物を基材上の含有してなるポジ型可視光感光材料に関するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明は可視光に対して感光性に優れた感光性樹脂組成物であり、本発明で使用する安全光が、本発明の可視光感光性樹脂組成物に対して光反応を起こさない安全光であるとともに、使用する安全光が人の比視感度の高い領域であることから従来のものと比較して同一照明光強度において非常に明るく感じるにより安全作業性、作業効率、製品の品質安定性等に優れた効果を発揮する。

【0012】なお、本発明で言う「ポジ型可視光感光性材料用組成物」とは、例えば、塗料、インキ、接着剤、刷版材、レジスト材及びこれらのものから形成される未感光被膜等を意味するものである。

【0013】また、従来の安全光は蛍光灯を赤色に着色したものが使用されているが、蛍光灯の発光スペクトルは紫外光～可視光の広い範囲に及ぶ波長領域(図5)を持つため、光反応を必要としない可視光感光性樹脂被膜部までも反応させ、現像処理により鮮明なレジストパターンが形成できなくなる。このために照明光の強度を小さくして対応しているのに更に作業環境が暗くなるといった問題点がある。これに対して、本発明で使用する安全光は、例えば、ナトリウムランプのようにシャープな波長を有することから上記の様な問題は解消される。

【0014】本発明で使用する安全光は、500～620nm、好ましくは510～600nmの範囲内に最大波長を有する比視感度の大きい可視光線である。この安全光は、例えばナトリウム等のガス中で放電させることにより上記した範囲の最大波長を有する光線を発する放電ランプを使用して得ることができる。これらの中でもナトリウムランプはランプから放射される光が波長58

9 nmの黄色のD線を主体としており、単色光であるため色収差が少なく物体をシャープに見せることができるので安全性、作業環境性等に優れる。図1に低圧ナトリウムランプの分光分布の波長を示す。該ナトリウムランプの分光分布図に示すように、ナトリウムランプの最大波長を持つD線以外に可視光硬化性樹脂組成物に悪影響を及ぼさない程度に高エネルギー光線（低波長領域）を有していても構わない。また、ナトリウムランプにフィルターを施すことによりD線以外の高エネルギー線をカットしたものも使用することができる。このように高エネルギー線をカットしたナトリウムランプの分光分布を図2に示す。

【0015】また、本発明で使用する安全光にはフィルターを使用することができる。該フィルターとしては、例えば、「ファンタックFD-1081 スカーレット」、「ファンタックFC-1431 サンフラワーイエロー」（以上、関西ペイント（株）社製、商標名）、「リンテック ルミクールフィルムNO. 1905」（リンテック（株）社製、商標名）等が挙げられる。

【0016】また、本発明で使用する安全光は、ナトリウムランプのように光線が589 nmのシャープな単色光を使用することが好ましいが、最大波長が上記した範囲内にある以外に紫外光、可視光、赤外光の波長範囲に分布した波長を持つ安全光を使用しても構わない。但し、この様な分布を持つ安全光を使用する場合には分布した光線領域がボジ型可視光感光性樹脂組成物に対して悪影響（感光）を及ぼさない安全な光の領域であることが必要である。

【0017】このような安全な高エネルギー光線領域（低波長領域）は、分布した光線のエネルギー強度とその領域におけるボジ型可視光感光性樹脂組成物の吸光度に関係し、光線のエネルギー強度が大きい場合はその組成物の吸光度の小さいもの、光線のエネルギー強度が小さい場合はその組成物の吸光度が前者のものよりも比較的大きなもので使用することができるので、これらを考慮して該組成物に対して悪影響を及ぼさない程度に高エネルギー光線領域を持つことができる。しかしながら、安全光として最大波長を500～620 nmの範囲に持つ通常の蛍光灯を使用したとしても、このものは500 nm未満、特に400～499 nmに大きな光エネルギー強度を持つため特に488 nm又は532 nm等に発振線を有する可視光レーザーで感光させるボジ型可視光感光性樹脂組成物の安全光として使用することができる。

【0018】本発明で使用する吸光度は、 $-\log(I/I_0)$ の式で表される。但しIは透明基材の表面に感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥（溶剤を除去）を行った被膜の透過光の強度、 $I_0$ はブランク（試料（感光性樹脂組成物）を塗布するための透明基材（例えば、ポリエ

チレンテレフタレートシート）の透過光の強度を表す。

【0019】光が人間の目でどの程度明るく感じられるかは、比視感度で表すことができる。比視感度は、JIS Z 8113の2005に定義されているように、特定の観測条件において、ある波長λの単色放射が比較の基準とする放射と等しい明るさであると判断された時の、波長λの単色放射の放射輝度の相対値の逆数、通常、λを変化させた時の最大値が1になるように規準化したものと定義される。図3に可視光の波長領域である380～780 nmの比視感度曲線を示す。図3において縦軸は比視感度の最大値を100としてその比率を示した。この曲線から従来の赤の波長領域である640～780 nmでは比視感度が低く、人間の目には暗く感じられ、例えば、波長589 nmと同じ明るさを感じさせるためには更に放射強度を強くしなければならないことが分かる。また、比視感度の最大値は約555 nm（JIS-Z 8113 2008）である。

【0020】本発明のボジ型可視光感光性樹脂組成物は、ボジ型可視光感光性樹脂及び特異な構造を有するベンゾピロメテン系化合物の光増感剤とを含有したボジ型可視光感光性樹脂組成物であって、その組成物から形成される未露光被膜の吸光度が上記最大波長の範囲から選ばれた安全光の最大波長の±30 nmの範囲（-30 nm～+30 nm）、好ましくは±20 nmの範囲（-20 nm～+20 nm）、更には±10 nmの範囲（-10 nm～+10 nm）において0.5以下、好ましくは0.2以下、更には0.1以下のものである。

【0021】一般式（1）で表されるベンゾピロメテン系化合物の光増感剤は、400～700 nmの可視光領域の光に、特に、400～600 nmの光を吸収することにより励起され、樹脂や、光酸発生剤と相互作用を有する化合物である。ここで言う「相互作用」には、励起された光増感剤から樹脂または光酸発生剤へのエネルギー移動や電子移動が包含される。このことから、ここで使用する一般式（1）で表されるベンゾピロメテン系化合物は、光増感剤として極めて有用な化合物である。

【0022】本発明の一般式（1）で表される化合物において、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ の具体例としては、水素原子；ニトロ基；シアノ基；ヒドロキシ基；アミノ基；カルボキシ基；スルホン酸基；フッ素原子；塩素原子；臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、デカリル基、イコサニル基等のアルキル基；クロロメチル基、ジクロロメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ブ

ロピル基、ノナフルオロブチル基等のハロゲンアルキル基；メトキシエチル基、エトキシエチル基、イソプロピルオキシエチル基、3-メトキシプロピル基、2-メトキシブチル基等のアルコキシアルキル基；

【0023】メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-デシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基等のアルコキシ基；メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、3-メトキシプロポキシ基、3-（イソプロピルオキシ）プロポキシ基等のアルコキシアルコキシ基；フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、2-メトキシフェノキシ基、4-イソプロピルフェノキシ基等のアリールオキシ基；ホルミル基、アセチル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、イソブチルカルボニル基、tert-ブチルカルボニル基、イソペンチルカルボニル基、ベンジルカルボニル基等のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、n-デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；

【0024】アミノカルボニル基；メチルアミノカルボニル基、n-ブチルアミノカルボニル基、n-ヘキシルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、4-メチルシクロヘキシルアミノカルボニル基等のアルキルアミノカルボニル基；ジメチルアミノカルボニル基、ジエチルアミノカルボニル基、ジ-n-ブチルアミノカルボニル基、ジ-n-ヘキシルアミノカルボニル基、ジ-n-オクチルアミノカルボニル基、N-イソアミル-N-メチルアミノカルボニル基等のジアルキルアミノカルボニル基；アセチルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、イソブチルカルボニルアミノ基等のアルキルカルボニルアミノ基；フェニルカルボニルアミノ基、4-エチルフェニルカルボニルアミノ基、3-イソプロピルフェニルカルボニルアミノ基、2-メトキシフェニルカルボニルアミノ基等のアリールカルボニルアミノ基；フェニルアミノカルボニル基、4-メチルフェニルアミノカルボニル基、2-メトキシフェニルアミノカルボニル基、4-n-プロピルフェニルアミノカルボニル基等のアリールアミノカルボニル基；フェノキシカルボニル基、4-メチルフェノキシカルボニル基、3-メチルフェノキシカルボニル基、2-メチルフェノキシカルボニル基、2, 4-ジメチルフェノキシカルボニル基、2, 6-ジメチルフェノキシカルボニル基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシカルボニル基、4-フェニル

フェノキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；

【0025】ベンジル基、フェネチル基等のアラールキル基；フェニル基、3-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-（ジメチルアミノ）フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フルオレニル基などのアリール基；ピロリル基、チエニル基、フラニル基、オキサゾイル基、イソオキサゾイル基、オキサジアゾイル基、チアジアゾイル基、イミダゾイル基、ベンゾチアゾイル基、ペンゾオキサゾイル基、ベンゾイミダゾイル基、ベンゾフラニル基、インド-3-イル基等のヘテロアリール基；

【0026】メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルチオ基等のアルキルチオ基；フェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基、2-メトキシフェニルチオ基、4-tert-ブチルフェニルチオ基、ナフチルチオ基等のアリールチオ基；アリールオキシカルボニル基、2-ブテノキシカルボニル基等のアルケニルオキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、4-メチルベンジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基等のアラールオキシカルボニル基；メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、エトキシカルボニルメトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基；メチルカルボニルメトキシカルボニル基、エチルカルボニルメトキシカルボニル基等のアルキルカルボニルアルコキシカルボニル基；

【0027】ヒドロキシエチルアミノカルボニル基、2-ヒドロキシプロピルアミノカルボニル基、3-ヒドロキシプロピルアミノカルボニル基等のモノ（ヒドロキシアリル）アミノカルボニル基；ジ（ヒドロキシエチル）アミノカルボニル基、ジ（2-ヒドロキシプロピル）アミノカルボニル基、ジ（3-ヒドロキシプロピル）アミノカルボニル基等のジ（ヒドロキシアリル）アミノカルボニル基；メトキシメチルアミノカルボニル基、メトキシエチルアミノカルボニル基、エトキシメチルアミノカルボニル基、エトキシエチルアミノカルボニル基、プロポキシエチルアミノカルボニル基等のモノ（アルコキシアリル）アミノカルボニル基；ジ（メトキシメチル）アミノカルボニル基、ジ（メトキシエチル）アミノカルボニル基、ジ（エトキシメチル）アミノカルボニル基、ジ（エトキシエチル）アミノカルボニル基、ジ（プロポキシエチル）アミノカルボニル基等のジ（アルコキシアリル）アミノカルボニル基；

【0028】ビニル基、プロベニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、2, 2-ジシアノビニル基、1, 2, 2-トリシアノビニル基等のアルケニル基  
メチルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基、*n*-ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、4-メチルシクロヘキシルアミノ基等のアルキルアミノ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、*N*-イソアミル-*N*-メチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ヒドロキシメチルアミノ基、ヒドロキシエチルアミノ基、2-ヒドロキシプロピルアミノ基、3-ヒドロキシプロピルアミノ基等のモノ（ヒドロキシアルキル）アミノ基；ジ（ヒドロキシメチル）アミノ基、ジ（ヒドロキシエチル）アミノ基、ジ（2-ヒドロキシプロピル）アミノ基、ジ（3-ヒドロキシプロピル）アミノ基等のジ（ヒドロキシアルキル）アミノ基等を挙げることができる。

【0029】 $R_4$ の具体例としては、水素原子；シアノ基；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、デカリル基、イコサニル基等のアルキル基；ベンジル基、2-メチルベンジル基、4-エチルベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；フェニル基、3-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-（ジメチルアミノ）フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フルオレニル基などのアリール基；

【0030】ピロリル基、*N*-メチルピロリル基、*N*-エチルピロリル基、*N*-プロピルピロリル基、*N*-ブチルピロリル基、*N*-イソブチルピロリル基、*N*-イソペンチルピロリル基、*N*-オクチルピロリル基、*N*-メトキシメチルピロリル基、*N*-メトキシエチルピロリル基、*N*-エトキシメチルピロリル基、*N*-エトキシエチルピロリル基、*N*-メトキシカルボニルメチルピロリル基、*N*-メトキシカルボニルエチルピロリル基、*N*-エトキシカルボニルメチルピロリル基、*N*-エトキシカルボニルエチルピロリル基、*N*-ベンジルピロリル基、*N*-フェニルピロリル基、*N*-トリルピロリル基、*N*-アリルピロリル基、*N*-ブテニルピロリル基、*N*-ペンテニルピロリル基、チエニル基、フリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、オキサゾイル基、イソオキサゾイル基、オキサジアゾイル基、チアジアゾイル基、イミダゾイル基、ベンゾチアゾイル基、ベンゾオキサゾイル基、ベンゾイミダゾイル基、ベンゾフリル基、インド-3-イル基等のヘテロアリール基；ビニル基、

プロベニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、2, 2-ジシアノビニル基、1, 2, 2-トリシアノビニル基等のアルケニル基等を挙げることができる。

【0031】 $R_{10}$ ,  $R_{11}$ の具体例としては、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、デカリル基、イコサニル基等のアルキル基；ベンジル基、2-メチルベンジル基、4-エチルベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；

【0032】フェニル基、3-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-（ジメチルアミノ）フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フルオレニル基などのアリール基；ピロリル基、*N*-メチルピロリル基、*N*-エチルピロリル基、*N*-プロピルピロリル基、*N*-ブチルピロリル基、*N*-イソブチルピロリル基、*N*-イソペンチルピロリル基、*N*-オクチルピロリル基、*N*-メトキシメチルピロリル基、*N*-メトキシエチルピロリル基、*N*-エトキシメチルピロリル基、*N*-エトキシエチルピロリル基、*N*-メトキシカルボニルメチルピロリル基、*N*-メトキシカルボニルエチルピロリル基、*N*-エトキシカルボニルメチルピロリル基、*N*-ベンジルピロリル基、*N*-フェニルピロリル基、*N*-トリルピロリル基、*N*-アリルピロリル基、*N*-ブテニルピロリル基、*N*-ペンテニルピロリル基、チエニル基、フリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、オキサゾイル基、イソオキサゾイル基、オキサジアゾイル基、チアジアゾイル基、イミダゾイル基、ベンゾチアゾイル基、ベンゾオキサゾイル基、ベンゾイミダゾイル基、ベンゾフリル基、インド-3-イル基等のヘテロアリール基；

【0033】メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基等のアルコキシ基；メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、3-メトキシプロポキシ基、3-（イソプロピルオキシ）プロポキシ基等のアルコキシアルコキシ基等を挙げることができる。
























【0034】以下の表-1に一般式（1）で表されるベンゾピロメテン系ホウ素化合物の具体例を示すが、本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。

【0035】



【表1】

表-1

化合物	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>
1-1	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		H	H	H	H	F	F
1-2	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>			H	H	H	H	F	F
1-3	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
1-4	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H		H	H	H	H	F	F
1-5	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	F	F
1-6	H	H	H			H	H	H	H		
1-7	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>			H	Cl	H	H	F	OCH <sub>3</sub>
1-8	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>			H	CH <sub>3</sub>	H	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>
1-9	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	F	n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
1-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	OH	H	H	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H		H	H		
1-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	F	F
1-13	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	t-Bu	H	Cl	H	H	F	F
1-14		H			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	F	H	H		

【0036】

【表2】

表-1 (続き)

化合物	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>
1-15		H		CN	CH <sub>3</sub>	H	H	F	H	iso-Bu	iso-Bu
1-16		H			t-Bu	H	NH <sub>2</sub>	H	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>
1-17	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		CH <sub>3</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	F	F
1-18	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	H	H	H		
1-19	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	COCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	F	
1-20	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		H	H	H	H	F	F
1-21	CH <sub>3</sub>	iso-Bu	CH <sub>3</sub>		-CO	H	H	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1-22	CH <sub>3</sub>	t-Bu	CH <sub>3</sub>		OCOCH <sub>3</sub>	H	Br	Br	Br	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>
1-23		Br			CH <sub>3</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	
1-24		Br				H	Br	Cl	H		
1-25		H	H	H		H	H	H	H	F	F
1-26		H	H		CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		

【0037】

【表3】

表-1 (続き)

化合物	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>
1-27		Cl			NHCOCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	Cl	Cl
1-28		Cl				C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F
1-29	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>			H	H	H	H	F	F
1-30	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>		Cl	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		
1-31	NO <sub>2</sub>		H	H	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	Cl	Cl	OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
1-32		H	H	H	OH	H	H	H	H	F	CH <sub>3</sub>
1-33	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			H	NHCH <sub>2</sub> OH	H	H	OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
1-34	CONH <sub>2</sub>	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	N(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	H	F	F
1-35		H	H		CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	H	H	SCH <sub>3</sub>	Cl	Cl
1-36	H			CN	SO <sub>3</sub> H	H	H	H	H	n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
1-37	CONHCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	H		H	-S-	-S-	-S-	-S-		
1-38	CON(CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		H	NHCH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	H		
1-39	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>

[0038]

[表4]

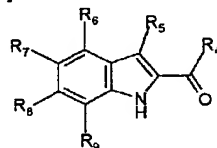
表-1 (続き)

化合物	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>
1-40	CO <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	F	F
1-41	CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CONH <sub>2</sub>	H	H	H	H		
1-42	H	CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>2</sub> Cl	H		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	
1-43	CONHCH <sub>2</sub> OH	H	H		-CO <sub>2</sub>	H	H	H	H	F	F
1-44	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CON(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	H	NHCH <sub>3</sub>	H	H	F	F
1-45		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			H	NH <sub>2</sub>	H	H		
1-46	NHCOCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CN	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	Iso-Bu	Iso-Bu
1-47	OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	H	H	CO <sub>2</sub> H	H	F	
1-48	COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>		
1-49	CONHCH <sub>3</sub>	H	H		H	H	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	H		
1-50	CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H		CH <sub>3</sub>	H	H	H	NH <sub>2</sub>	F	

【0039】本発明記載の一般式(1)で表されるベンゾピロメテン系ホウ素化合物は以下の方法で製造することができる。即ち、代表的には、まず、例えば臭化水素酸や塩化水素等の酸触媒の存在下、一般式(2)で示される化合物と一般式(3)で示される化合物、または一般式(4)で示される化合物と一般式(5)で示される化合物とを反応させることにより、一般式(6)で表される化合物を得ることができる。次に一般式(6)で表される化合物を三ハロゲン化ホウ素と反応させることにより、一般式(7)で表される化合物を得ることができる。更に少なくとも一方がハロゲン原子ではないR<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>の置換基の場合には、一般式(7)の化合物のハロゲン原子の一部または全部を置換して一般式(1)で示されるベンゾピロメテン系ホウ素化合物を得ることができる。

【0040】

【化3】

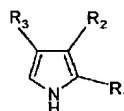


(2)

(式中、R<sub>4</sub>~R<sub>9</sub>は前記に同じ。)

【0041】

【化4】

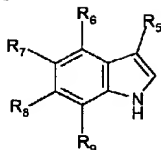


(3)

(式中、R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>は前記に同じ。)

【0042】

【化5】

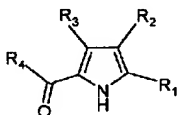


(4)

(式中、R<sub>5</sub>～R<sub>9</sub>は前記に同じ。)

【0043】

【化6】

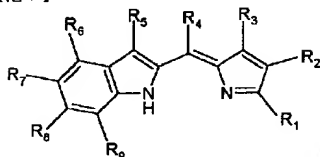


(5)

(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は前記に同じ。)

【0044】

【化7】

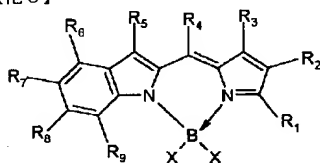


(6)

(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub>は前記に同じ。)

【0045】

【化8】



(7)

(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub>は前記に同じであり、Xはハロゲン原子を表す。)

【0046】光増感剤は、一般式(1)で表されるベンゾピロメテン系化合物の光増感剤を少なくとも1種含有するものであり、その他の公知の光増感剤を併用していてもよい。

【0047】その他の公知の光増感剤としては、一般に使用されている光増感剤であれば特に限定はされないが、ケトクマリン、クマリン-6および特開平4-18088号公報に記載されたクマリン化合物等が挙げられる。

【0048】この場合、光増感剤中の一般式(1)で表されるベンゾピロメテン系化合物の光増感剤の含有量としては、特に制限はないが、本発明で所望の効果を得るためには、光増感剤中の一般式(1)で表されるベンゾピロメテン系化合物の光増感剤の含有量は、10重量%

以上であることが好ましく、より好ましくは20重量%以上であり、さらに好ましくは30重量%以上であり、50重量%以上含有する光増感剤は特に好ましい。

【0049】ベンゾピロメテン系化合物の光増感剤の使用量は、光増感剤中に含有される一般式(1)で表されるベンゾピロメテン系化合物の光増感剤の種類や量、相互作用すべき樹脂成分の種類により異なるが、通常、樹脂成分100重量部当たり、一般式(1)で表されるベンゾピロメテン系化合物の光増感剤の使用量が0.1～10重量部、好ましくは0.3～5重量部の範囲内が適当である。ベンゾピロメテン系化合物の光増感剤の使用量が0.1重量部より少なすぎると、形成される被膜の感光性が低下する傾向があり、10重量部より多くなると、溶解性の点から、組成物を均一な状態に保つことが困難になる傾向が見られる。

【0050】本発明のポジ型可視光感光性樹脂組成物は、露光により化合物が分解し現像液に溶解性を示すような、従来から公知のポジ型可視光感光性樹脂組成物(例えば、塗料、インキ、接着剤、刷版材、プリント配線板用レジスト材で使用されているもの)に前記一般式(1)で表されるベンゾピロメテン系化合物の光増感剤を必須成分として含有するものである。

【0051】上記した従来から公知のポジ型可視光感光性樹脂組成物について、代表的なものについて以下に述べる。

【0052】該組成物としては、例えば、光酸発生剤を含む樹脂、光酸発生剤成分以外の成分(例えば、光塩基発生剤等)を含む樹脂、それ自体が光により分解する樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は光により樹脂が分解することにより極性、分子量等の性質が変化し、これにより現像液(水性、有機溶剤等)等の物質に対して溶解性を示すようになるものである。該樹脂は光酸発生剤等の成分が組み込まれたものであっても光酸発生剤等の成分と酸等により分解する基を有する樹脂との混合物であっても構わない。また、これらのものには更に現像液の溶解性を調整するその他の樹脂等を必要に応じて配合することができる。

【0053】上記した光酸発生剤成分を含む樹脂について述べる。該樹脂は、光酸発生剤が樹脂骨格に組み込まれた樹脂(例えば、露光により樹脂が酸基を発生し、これによりアルカリ現像が可能となるもの)や光酸発生剤と樹脂との混合物[光酸発生剤により発生した酸により、樹脂が切断されて低分子量となったり、樹脂に酸基が付与されたり、溶解性物質(例えば、(ポリ)P-ヒドロキシステレン)に変化し、これにより有機溶剤や水性現像液に分散性もしくは溶解性を示すものとなったりするもの]等が挙げられる。

【0054】これらのものとしては、例えば、①イオン形成基を有するアクリル樹脂等の基体樹脂にキノンジアジスルホン酸類をスルホン酸エステル結合を介して結

合させた樹脂を主成分とする組成物（特開昭61-206293号公報、特開平7-133449号公報等参照）、即ち照射光によりキノンジアジド基が光分解してケテンを経由してインデンカルボン酸を形成する反応を利用したナフトキノンジアジド感光系組成物；②照射光によって酸基を発生する光酸発生剤を触媒として基体樹脂（ポリマー）に脱離反応を連鎖的に生じさせて照射部と未照射部との溶解性の変化を利用した化学増幅系感光材料（特開平4-226461号公報、米国特許第4,491,628号、特開昭59-45439号、特開昭63-250642号公報、Polymers in Electronic s" Davidson T. 編集、ACS Symposium Series 242, American Chemical Society, Washington D.C., 1984の11頁）、N. Hayashi, T. Ueno, M. Toriumi, etc. ACS Polym. Materials Sci. Eng., 61, 417(1989)、H. Ito, C. G. Wilson, ACS Symp. Ser., 242, 11(1984)等参照）；③加熱により溶剤やアルカリ水溶液に対して不溶性の架橋被膜を形成し、更に光線照射により酸基を発生する光酸発生剤により架橋構造が切断されて照射部が溶剤やアルカリ水溶液に対して可溶性となるメカニズムを利用したボジ型感光性組成物（特開平6-295064号公報、特開平6-308733号公報、特開平6-313134号公報、特開平6-313135号公報、特開平6-313136号公報、特開平7-146552号公報等参照）等が代表的なものとして挙げられる。

【0055】上記②のものは、樹脂中で現像液に対する溶解性を支配している官能基（水酸基、カルボキシル基等）をブロック（酸不安定基）して不溶性とし、光酸発生剤によりブロックを解離し、ポリマーの溶解性を復元するものである。該水酸基（ $-OH$ 基）をブロックした酸不安定基（ $-OR$ の $R$ 基）としては、例えば、 $t$ -ブトキシカルボニル基（ $t$ -BOC基）、 $t$ -ブトキシ基、 $t$ -ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基、 $iso$ -プロポキシカルボニル基等が包含される。水酸基を有する樹脂としては、上記した効果を発揮するものであれば特に制限されないが、通常、フェノール性水酸基である。該酸不安定基としては、特に、 $t$ -BOC基、 $t$ -ブトキシ基が好ましくこのものとしては、例えば、ポリ（ $t$ -ブトキシカルボニルオキシステレン）、ポリ（ $t$ -ブトキシカルボニルオキシ $\alpha$ -スチレン）、ポリ（ $t$ -ブトキシステレン）及びこれらのモノマーとその他の重合性モノマー（例えば、メチル（メタ）アクリル酸の $C_{1\sim 24}$ 個のアルキル又はシクロアルキルエステル類、マレイミド、スルフォン等）との共重合体等が挙げられる。該 $t$ -BOC基を含有するポリ（ $t$ -ブトキシカルボニルオキシステレン）の組成物について説明すると、例えば、光酸発生剤によって発生した酸により $t$ -BOC基が分解してイソブテンと炭酸ガスが蒸発してポリスチレンとなり、 $t$ -BOC基が水酸基に変化することにより樹脂

の極性が変化（高くなる）することにより現像液（アルカリ水溶液）に対する溶解性が向上する性質を利用したものである。また、カルボキシル基（ $-COOH$ 基）をブロックした酸不安定基（ $-COOR'$ の $R'$ 基）としては、 $t$ -ブチル基を有するカルボン酸エステル誘導体等が挙げられる。

【0056】また、このものの成分としては酸不安定基を持つ樹脂及び光酸発生剤の2成分系として、また、酸不安定基を持つ樹脂、光酸発生剤、その他の樹脂の3成分系として使用することができる。該その他の樹脂は、このものを使用することにより、例えば、組成物の塗装作業性を向上させた現像液に対する溶解性を変化させたりすることができる。

【0057】上記③のものは、カルボキシル基及び／又はヒドロキシフェニル基を含有する樹脂（a）、エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物（b）、光線照射により酸基を発生する光酸発生剤を含有してなる液状もしくは固体状樹脂組成物である。

【0058】樹脂（a）において、カルボキシル基及びヒドロキシフェニル基の両方の基を有する場合は、これらの基が同一分子中に有する樹脂であっても、これらの基が異なって含有する樹脂の混合樹脂であってもどちらでも構わない。

【0059】カルボキシル基含有樹脂（a-1）としては、例えば、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられる。

【0060】上記した樹脂（a-1）は一般に約500～約100000、特に約1500～30000の数平均分子量を有していることが好ましく、また、カルボキシル基は樹脂1kg当たり約0.5～10モル、特に約0.7～5モルのものが好ましい。

【0061】ヒドロキシフェニル基含有樹脂（a-2）としては、例えば、1官能又は多官能フェノール化合物、アルキルフェノール化合物、又はそれらの混合物とホルムアルデヒド、アセトン等のカルボニル化合物との縮合物； $P$ -ヒドロキシステレン等のヒドロキシフェニル基含有不飽和単量体と必要に応じて上記したその他の重合性不飽和単量体との共重合体等が挙げられる。

【0062】上記した樹脂（a-2）は一般に約500～約100000、特に約1500～30000の数平均分子量を有していることが好ましく、また、ヒドロキシフェニル基は樹脂1kg当たり約1.0モル以上、特に約2～8モルが好ましい。

【0063】また、樹脂（a-1）と樹脂（a-2）とを混合して使用する場合には、その混合割合は90/10～10/90重量比で配合することが好ましい。

【0064】カルボキシル基及びヒドロキシフェニル基を有する樹脂（a-3）としては、例えばカルボキシル基含有重合性不飽和単量体（（メタ）アクリル酸等）とヒドロキシフェニル基含有重合性不飽和単量体（ヒドロ

キシスチレン等)及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体(メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアクリル酸の炭素数1~12のアルキルエステル、スチレン等の芳香族化合物、(メタ)アクリロニトリル等の含窒素不飽和単量体等)との共重合体;ヒドロキシ安息香酸類、没食子酸、レゾルシン酸等と、又はそれらとフェノール、ナフトール類、レゾルシン、カテコール等との混合物をホルムアルデヒドと反応して得られるフェノール樹脂等が挙げられる。

【0065】上記した樹脂(a-3)は一般に約500~約100000、特に約15000~30000の数平均分子量を有していることが好ましく、また、カルボキシル基は樹脂1kg当たり約0.5~10モル、特に約0.7~5モルのものが好ましい。ヒドロキシフェニル基は樹脂1kg当たり約1.0モル以上、特に約2~8モルが好ましい。

【0066】エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物(b)としては、例えば、分子末端にビニルエーテル基、1-プロペニルエーテル基、1-ブテニルエーテル基等の不飽和エーテル基を約1~4個含有するものが挙げられる。該化合物(b)は、1分子中に、式 $-R''-O-A$ 【ここで、Aはビニル基、1-プロペニル基又は1-ブテニルのオレフィン性不飽和基を示し、 $R''$ はエチレン、プロピレン、ブチレンなどの炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基を表わす】で示される不飽和エーテル基を少なくとも1個、好ましくは2~4個含有する低分子量又は高分子量の化合物であり、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノール樹脂などのポリフェノール化合物や、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどのポリオール類とクロロエチルビニルエーテルなどのハロゲン化アルキル不飽和エーテルとの縮合物;トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物とヒドロキシエチルビニルエーテルのようなヒドロキシアリル不飽和エーテルとの反応物等が挙げられる。特に、上記ポリフェノール化合物とハロゲン化アルキル不飽和エーテルとの縮合物及び芳香環をもつポリイソシアネート化合物とヒドロキシアリル不飽和エーテルとの反応物が、エッチング耐性、形成されるパターン精度等の観点から好適である。該化合物(b)は、樹脂(a)100重量部に対して、通常約5~150重量部、好ましくは約10~100重量部の範囲である。

【0067】(a)及び(b)成分を含有する組成物は、それから形成された被膜は加熱により、カルボキシ

ル基及び/又はヒドロキシフェニル基と不飽和エーテル基との付加反応により架橋して、溶剤やアルカリ水溶液に対して不溶性となり、次いで活性エネルギー線照射し、更に照射後加熱すると、発生した酸の触媒作用で架橋構造が切断されて照射部が溶剤やアルカリ水溶液に対して再び可溶性となるポジ型可視光感光性樹脂組成物である。

【0068】該組成物においては、形成される膜を露光する際に発生する酸によって酸加水分解反応が露光部分で生じるが、この酸加水分解反応をスムーズに進行させるには水分が存在することが望ましい。このため本発明の組成物中に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、メチルセルロース、エチルセルロース等の親水性樹脂を含有させておくことによって、形成される塗膜中に上記反応に必要な水分を容易に取り込ませることができる。かかる親水性樹脂の添加量は、通常、樹脂成分100重量部に対して一般に20重量部以下、好ましくは0.1~10重量部の範囲内とすることができる。

【0069】また、上記②、③に記載の光酸発生剤は、露光により酸を発生する化合物であり、この発生した酸を触媒として、樹脂を分解させるものであり、従来から公知のものを使用することができる。このものとしては、例えば、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、セレンニウム塩等のオニウム塩類、鉄-アレン錯体類、シラノール-金属キレート錯体類、トリアジン化合物類、ジアジナフトキノン化合物類、スルホン酸エステル類、スルホン酸イミドエステル類、ハロゲン系化合物類等を使用することができる。また、上記した以外に特開平7-146552号公報、特願平9-289218号に記載の光酸発生剤も使用することができる。この光酸発生剤成分は、上記した樹脂との混合物であっても樹脂に結合したものであっても構わない。光酸発生剤の配合割合は、樹脂100重量部に対して約0.1~40重量部、特に約0.2~20重量部の範囲で含有することが好ましい。

【0070】本発明の組成物においては、上記した樹脂以外に有機溶剤や水性現像液での溶解性を良くしたり、また、逆に悪くしたりすることができる。水もしくは有機溶剤に不溶性もしくは溶解(又は分散)を示す上記したその他の樹脂を必要に応じて配合することができる。具体的には、例えば、フェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂及びこれらの2種以上の混合物もしくは変性物等が挙げられる。

【0071】また、本発明の組成物を用いて形成される膜に適当な可撓性、非粘着性等を付与するために、本発明の組成物には、フタル酸エステル等の可塑性、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等を添加することができる。

【0072】さらに、本発明の組成物には、必要に応じて、流動性調節剤、可塑剤、染料、顔料等の着色剤等を添加してもよい。

【0073】本発明のポジ型可視光感光性樹脂組成物は、一般に用いられている公知の感光性材料、例えば、塗料、インキ、接着剤、レジスト材、刷版材（平板や凸版用製版材、オフセット印刷用PS板等）、情報記録材料、レリーフ像作製材料等幅広い用途への使用が可能である。

【0074】本発明のポジ型可視光感光性樹脂組成物から形成される乾燥膜厚（溶剤を含まない）は、その組成物から形成される未感光被膜の吸光度が上記範囲から選ばれた最大波長を有する安全光の最大波長の $\pm 30\text{ nm}$ の範囲において0.5以下になるように設定すればよいが、実用性の面から、通常、0.5～50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1～30 $\mu\text{m}$ の範囲である。また、該吸光度は該組成物に含まれる光酸発生剤、光増感剤等の種類や配合量によって異なるが、同一組成であっても膜厚の厚みによって異なる。即ち、同一組成物において、膜厚が厚くなると被膜中に含まれる光酸発生剤、光増感剤等の濃度が高くなるために吸光度が大きくなり、一方、膜厚が薄くなると被膜中に含まれる上記成分の濃度が低くなるために吸光度が小さくなる。これらのことから、形成される膜厚を調整することにより、吸光度を上記した範囲に入るように調整することができる。

【0075】次に、本発明の可視光硬化性樹脂組成物の代表的なレジスト材（例えば、一般的なポジ型感光性レジスト材料及び電着塗装用ポジ型レジスト材料）について説明する。

【0076】一般的なポジ型感光性レジスト材料としては、例えば、本発明のポジ型可視光感光性樹脂組成物を溶剤（水も含む）に分散もしくは溶解（着色剤に顔料を用いた場合は顔料を微分散）させて、感光液を調製し、これを支持体上に、例えば、ローラー、ロールコーター、スピンコーター等のごとき塗布装置を用いて塗布し、乾燥する方法により、これをポジ型レジスト材料として用いることができる。

【0077】ポジ型可視光感光性樹脂組成物を溶解もしくは分散するために使用する溶剤としては、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、プロピオン酸メチル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン等）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等）、ハロゲン化炭化水素（クロロホルム、トリクロロエチレン、ジクロロメタン等）、アルコール（エチルアルコール、ベンジルアルコール等）、その他（ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホ

キシド等）、水等が挙げられる。

【0078】また、支持体としては、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄等の金属またはそれらを成分とした合金のシートまたはこれらの金属で表面を処理したプリント基板、プラスチック、ガラスまたはシリコンウエハー、カーボン等が挙げられる。

【0079】また、電着塗装用ポジ型レジスト材料として用いる場合には、最初に本発明のポジ型可視光感光性樹脂組成物を水分散化物とするか、または水溶化物とする。

【0080】ポジ型可視光感光性樹脂組成物の水分散化物または水溶化は、①樹脂中にカルボキシル基等のアニオン性基が導入されている場合にはアルカリ（中和剤）で中和するか、または②アミノ基等のカチオン性基が導入されている場合には、酸（中和剤）で中和することによって行われる。その際に使用されるアルカリ中和剤としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；トリエチルアミン、ジエチルアミン、モノエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、ジイソブチルアミン等のアルキルアミン類；ジメチルアミノエタノール等のアルキルアルカノールアミン類；シクロヘキシルアミン等の脂環族アミン類；カセイソーダ、カセイカリ等のアルカリ金属水酸化物；アンモニア等が挙げられる。また、酸中和剤としては、例えば、酢酸、乳酸、酪酸等のモノカルボン酸が挙げられる。これらの中和剤は単独でまたは混合して使用できる。中和剤の使用量は感光性樹脂組成物中に含まれるイオン性基1当量当たり、一般に0.2～1.0当量、特に0.3～0.8当量の範囲が望ましい。

【0081】水溶化または水分散化した樹脂成分の流動性をさらに向上させるために、必要により、上記ポジ型可視光感光性樹脂組成物に親水性溶剤、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等を加えることができる。かかる親水性溶剤の使用量は、一般には、樹脂固形成分100重量部当たり、300重量部まで、好ましくは100重量部までとすることができる。

【0082】また、被塗装物への塗着量を多くするため、上記ポジ型可視光感光性樹脂組成物に対し、疎水性溶剤、例えば、トルエン、キシレン等の石油系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類等も加えることができる。これらの疎水性溶剤の配合量は、樹脂固形成分100重量部当たり、通常、2



00重量部まで、好ましくは、100重量部以下とすることができる。

【0083】電着塗料としてポジ型可視光感光性樹脂組成物の調製は、従来から公知の方法で行うことができる。例えば、前記の中和により水溶性とされた樹脂又は樹脂混合物、ベンゾピロメテン系化合物の光増感剤、さらに必要に応じて、溶剤およびその他の成分をよく混合し、水を加えることにより調製することができる。

【0084】このようにして調製された組成物は、通常の方法で、さらに水で希釈し、例えば、pHが4～9の範囲内、浴濃度（固形分濃度）3～25重量%、好ましくは5～15重量%の範囲内の電着塗料（または電着浴）とすることができる。

【0085】上記のようにして調製された電着塗料は、次のようにして被塗物である導体表面に塗装することができる。すなわち、まず、浴のpHおよび浴濃度を上記の範囲に調整し、浴温度を15～40℃、好ましくは15～30℃に管理する。次いで、このように管理された電着塗料に、塗装されるべき導体を電着塗料がアニオン型の場合には陽極として、また、カチオン型の場合には陰極として、浸漬、5～200Vの直流電流を通電する。通電時間は10秒～5分が適当である。

【0086】得られる膜厚は乾燥膜厚で、一般に0.5～50μm、好適には、1～20μmである。電着塗料後、電着浴から被塗物を引き上げ水洗いした後、電着塗膜中に含まれる水分等を熱風等で乾燥、除去する（組成物として、（a）及び（b）を使用した場合には、塗布された基板を、カルボキシル基及び／又はヒドロキシフェニル基含有重合体とビニルエーテル基含有化合物との間で架橋反応が実質的に起こる温度及び時間条件下、例えば、約60～約150℃の温度で約1分～約30分間加熱して、塗膜を架橋硬化させる）。

【0087】導体としては、金属、カーボン、酸化錫等の導電性材料またはこれらを積層、メッキ等によりブラッシュ、ガラス表面に固着させたものが使用できる。

【0088】上記のようにして導体表面に形成される可視光レジスト材料、および、電着塗料によって得られる可視光レジスト電着塗膜は、画像に応じて、可視光で露光し、分解させ、露光部を現像処理によって除去することにより、画像を形成することができる。

【0089】露光のための光源としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等の各光源により得られる光源のうち、紫外線を紫外カットフィルターによりカットした可視領域の光線や、可視領域に発振線を持つ各種レーザー等が使用できる。高出力で安定なレーザー光源として、アルゴンレーザー、あるいはYAGレーザーの第二高調波（532nm）が好ましい。

【0090】現像処理は、露光部膜がアニオン性の場合

にはアルカリ水溶液を用いて、また、カチオン性の場合にはpH5以下の酸水溶液を用いて洗い流すことにより行われる。アルカリ水溶液は通常、カセイソーダ、炭酸ソーダ、カセイカリ、アンモニア水等塗膜中に有する遊離のカルボン酸と中和して水溶性を与えることのできるものが、また、酸水溶液は酢酸、ギ酸、乳酸等が使用可能である。

【0091】また、イオン性基を持たない感光性樹脂の場合の現像処理は、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクレン、メチルエチルケトン、塩化メチレン等の溶剤を使って露光部を溶解することによって行う。現像した後の塗膜は、水洗後、熱風等により乾燥され、導体上に目的とする画像が形成される。また、必要に応じて、エッチングを施し、露出した導体部を除去した後、レジスト膜を除去し、プリント回路板の製造を行うこともできる。

【0092】組成物として、（a）及び（b）を使用した場合には、可視光線が照射された基板を該照射により発生した酸の存在下で前記硬化塗膜の架橋構造の切断が生ずるような温度及び時間条件下、例えば、約60～約150℃の温度で約1～約30分間加熱し、照射部分の塗膜の架橋構造を実質的に切断する。その際好適には、可視光線が照射された基板を予め水と接触させる。水との接触によって酸が発生しやすくなり、次の架橋構造の切断反応が容易になる。水との接触は基板を常温水又は温水中に浸漬するか、水蒸気を吹付けることにより行うことができる。

【0093】本発明のポジ型可視光感光性樹脂組成物は、上記した以外に、例えば、カバーフィルム層となるポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル樹脂等の透明樹脂フィルム上に、本発明の組成物をロールコート、ブレードコート、カーテンフローコート等を使用して塗布し、乾燥してレジスト被膜（乾燥膜厚約0.5～5μm）を形成した後、該被膜表面に保護フィルムを貼り付けたドライフィルムレジストとして使用することができる。

【0094】このようなドライフィルムレジストは、保護フィルムを剥離した後、レジスト被膜が面接するように支持体に熱圧着させる等の方法で接着してレジスト被膜を形成することができる。該レジスト被膜は上記した電着塗膜と同様の方法で、画像に応じて、可視光で露光し、現像処理することにより画像を形成することができる。

【0095】

【実施例】本発明について実施例を掲げて詳細に説明する。尚、実施例及び比較例の「部」は「重量部」を示す。

【0096】実施例1

テトラヒドロフラン200部、P-ヒドロキシステレン

65部、*n*-ブチルアクリレート28部、アクリル酸11部及びアソビスイソブチロニトリル3部の混合物を100℃で2時間反応させて得られた反応物を1500ccのトルエン溶剤中に注ぎ込み、反応物を沈殿、分離した後、沈殿物を60℃で乾燥して分子量約5200、ヒドロキシフェニル基含有量4.6モル/kgの感光性樹脂を得た。次いでこのもの100部にジビニルエーテル化合物(ビスフェノール化合物1モルと2-クロロエチルビニルエーテル2モルとの縮合物)60部、NAI-105(光酸発生剤、みどり化学株式会社製、商品名)10部及び光増感色素として表-1の1-1の化合物1.5部の配合物をジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解して固形分20%に調整して感光液を得た。

【0097】この感光液を暗室内で銅メッキしたガラス繊維強化エポキシ基板にバーコーターで乾燥膜厚が5μmとなるように塗装し、120℃で8時間乾燥させてレジスト被膜を有する基板を作成した。

【0098】次いで、上記で得られたレジスト被膜を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルクスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80℃で10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30℃で1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

【0099】また、上記のレジスト被膜を有する基板に1mJ/m<sup>2</sup>強度のアルゴンレーザーを照射し、120℃で10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて現像したところ、露光部は炭酸ナトリウム水溶液により完全に溶解、除去され、コントラストに優れたレジストパターンが形成された。また、未露光部分の膜の減少、膨潤は全く見られなかった。キセノンランプ(紫外線波長領域をカット)及びYAGレーザーの第二高調波(532nm)の照射によっても同等の結果を得た。

【0100】上記感光液を透明なポリエチレンテレフタレートシートに膜厚が5μmになるようにバーコーターで塗装し、60℃で10分間乾燥させた被膜の吸光度を測定した。その結果を図4に示す。縦軸は吸光度を横軸は波長nmを示す。

【0101】図1の安全光の波長と図4の吸光度曲線から安全光は感光液に対して悪影響を及ぼさないこと及びこの安全光が図3の比視感度曲線から明るい光であることが確認できる。

#### 【0102】実施例2～50

実施例1において光増感剤として表-1の1-2～1-50をを使用した以外は実施例1と同様の組成の感光液を得た。

【0103】この感光液を暗室内で銅メッキしたガラス繊維強化エポキシ基板にバーコーターで乾燥膜厚が5μmとなるように塗装し、120℃で8時間乾燥させてレ

ジスト被膜を有する基板を作成した。

【0104】次いで、上記で得られたレジスト被膜(乾燥膜厚5μm)を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルクスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80℃で10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30℃で1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

#### 【0105】実施例51

アクリル酸22部、スチレン50部、*n*-ブチルメタアクリレート28部、アソビスイソブチロニトリル(AIBN)5部よりなる混合物を、80℃に加熱し攪拌されているメチルイソブチルケトン60部中に2時間を要して滴下した後、その温度に更に2時間保って、固形分約62.5%、カルボキシル基3モル/kgの重合体を得た。

【0106】上記で得られたカルボキシル基含有重合体(固形分62.5%)80部、*P*-ヒドロキシスチレン重合体(分子量1000)20部、ジビニルエーテル化合物(ビスフェノール化合物1モルと2-クロロエチルビニルエーテル2モルとの縮合物)60部、ポリエチレングリコール(平均分子量400)2部、NAI-105(光酸発生剤、みどり化学株式会社製、商品名)10部、実施例1で使用した光増感剤1.5部の配合物をジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解して20重量%の感光液を得た。

【0107】この感光液を暗室内で銅メッキしたガラス繊維強化エポキシ基板にバーコーターで乾燥膜厚が5μmとなるように塗装し、120℃で8時間乾燥させてレジスト被膜を有する基板を作成した。

【0108】次いで、上記で得られたレジスト被膜(乾燥膜厚5μm)を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルクスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80℃で10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30℃で1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

#### 【0109】実施例52

*P*-ヒドロキシスチレン重合体(分子量1000)100部、ジビニルエーテル化合物(ビスフェノール化合物1モルと2-クロロエチルビニルエーテル2モルとの縮合物)60部、ポリエチレングリコール(平均分子量400)2部、NAI-105(光酸発生剤、みどり化学株式会社製、商品名)10部、実施例1で使用した光増感剤1.5部の配合物をジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解して20重量%の感光液を得た。

【0110】この感光液を暗室内で銅メッキしたガラス繊維強化エポキシ基板にバーコーターで乾燥膜厚が5μ

mとなるように塗装し120℃で8時間乾燥させてレジスト被膜を有する基板を作成した。

【0111】次いで、上記で得られたレジスト被膜(乾燥膜厚5μm)を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルクスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80℃で10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30℃で1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

#### 【0112】実施例53

実施例1で得られた感光液100部(固形分)にカルボキシル基に対してトリエチルアミン0.8当量を混合攪拌した後、脱イオン水中に分散して水分散樹脂溶液(固形分15%)を得た。

【0113】得られた水分散樹脂溶液を電着塗装浴として、積層銅板を陽極とし、乾燥膜厚が5μmとなるようにアニオン電着塗装を行った後、水洗し、120℃で8分間加熱してレジスト被膜を有する基板を作成した。

【0114】次いで、上記で得られたレジスト被膜(乾燥膜厚5μm)を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルクスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80℃で10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30℃で1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

#### 【0115】実施例54

テトラヒドロフラン200部、P-ヒドロキシスチレン65部、ジメチルアミノエチルメタクリレート18部、n-ブチルアクリレート17部及びアソビスイソブチロニトリル3部の混合物を100℃で2時間反応させて得られた反応物を1500ccのトルエン溶剤中に注ぎ込み、反応物を沈殿、分離した後、沈殿物を60℃で乾燥して分子量約5000、ヒドロキシフェニル含有量4.6mol/kgの感光性樹脂を得た。次いでこのもの100部にジビニルエーテル化合物(ビスフェノール化合物1molと2-クロロエチルビニルエーテル2molとの縮合物)60部、NAI-105(光酸発生剤、みどり化学株式会社製、商品名)10部及び実施例1で使用した光増感剤1.5部の配合物をジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解して固形分60%に調整して感光液を得た。

【0116】上記で得られた感光液100部(固形分)にアミノ基に対して酢酸0.8当量を混合攪拌した後、脱イオン水中に分散して水分散樹脂溶液(固形分15%)を得た。

【0117】得られた水分散樹脂溶液を電着塗装浴として、積層銅板を陰極とし、乾燥膜厚が5μmとなるようにカチオン電着塗装を行った後、水洗し、120℃で8

分間加熱してレジスト被膜を有する基板を作成した。

【0118】次いで、上記で得られたレジスト被膜(乾燥膜厚5μm)を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルクスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80℃で10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30℃で1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

#### 【0119】実施例55

テトラヒドロフラン1000部にポリ(ト-ブトキシカルポニルオキシスチレン)(分子量1000)50部、下記ノボラックフェノール樹脂50部、NAI-105(光酸発生剤、みどり化学株式会社製、商品名)10部及び実施例1で使用した光増感剤1.5部を配合して固形分9%の感光液を得た。

#### 【0120】ノボラックフェノール樹脂の製造

オークレゾール1490部、30%フォルマリン1145部、脱イオン水130部及び稀酸6.5部をフラスコに入れ60分加熱還流させた。次いで15%塩酸を13.5部を加え40分加熱還流させた後、400部の約15℃の脱イオン水を加え内容物を約75℃に保ち樹脂を沈殿させた。ついで35%水酸化ナトリウム溶液を加え中和後水層を除去し、400部の脱イオン水を加え75℃で樹脂を洗浄した後水層を除去し、更に同様な洗浄操作を2度繰り返した後、減圧下に約120℃で乾燥して分子量600のノボラックフェノール樹脂を得た。

【0121】上記で得られた感光液を使用して乾燥膜厚が5μmとなるように塗装を行った後、120℃で8分間加熱してレジスト被膜を有する基板を作成した。

【0122】次いで、上記で得られたレジスト被膜(乾燥膜厚5μm)を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルクスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80℃で10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30℃で1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

#### 【0123】実施例56

テトラヒドロフラン1000部にポリ(テトラヒドロビニルエーテルスチレン)(分子量1000)50部、実施例62のノボラックフェノール樹脂50部、NAI-105(光酸発生剤、みどり化学株式会社製、商品名)10部及び実施例1で使用した光増感剤1.5部を配合して固形分9%の感光液を得た。

【0124】この感光液を使用して、実施例1と同様に感光層を形成し、溶剤を蒸発させた後、乾燥膜厚が5μmとなるように塗装を行った後、水洗し、120℃で8分間加熱してレジスト被膜を有する基板を作成した。

【0125】次いで、上記で得られたレジスト被膜(乾

乾燥厚5 $\mu$ m)を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルクスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80℃で10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30℃で1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

#### 【0126】比較例1

実施例1において、ナトリウムランプに代えて蛍光灯を使用した以外は実施例1と同様にして試験を行った。その結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解して悪かった。

【0127】比較例で使用した蛍光灯の分光分布を図5に示す。

#### 【0128】

【発明の効果】本発明において、特定の化合物を光増感剤として含有するポジ型可視光感光性樹脂組成物は実用上極めて有用性の高い組成物である。従来、光分解反応を用いた情報記録の分野で、コンピューターによって電子編集された原稿を、そのまま直接レーザーを用いて出力し記録する方式では、感度が低く問題があった。

【0129】しかし、本発明のポジ型可視光感光性樹脂組成物は、感光性樹脂と光増感剤の相溶性が極めてよく、かつ、汎用の塗布溶液に溶解し、支持体上で均一、かつ、経時保存安定性に優れた塗面を得ることができる。

【0130】また、本発明で使用する特異な構造を有す

るベンゾピロメテン系化合物の光増感剤は、488nmおよび514.5nmに安定な発振線を持つアルゴンレーザーや第二高調波として532nmに輝線を持つYAGレーザー等の汎用可視レーザーに対して、非常に高い感度を有するため、本発明のポジ型可視光感光性樹脂組成物を用いて得られた感光材料は、このようなレーザーにより高速走査露光が可能である。また、高速走査露光により画像を形成した場合、極めて微細な高解像度の画像が得られる。

【0131】本発明のポジ型可視光感光性樹脂組成物は、安全光の照射環境条件下で該組成物が分解、解離することなしに明るい環境条件下で塗装、印刷を行うことができるので、安全作業性、作業効率、製品の品質安定性等に優れた顕著な効果を発揮するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で使用する事ができる安全光のナトリウムを主成分とする放電ランプの分光分布の一例を示すグラフである。

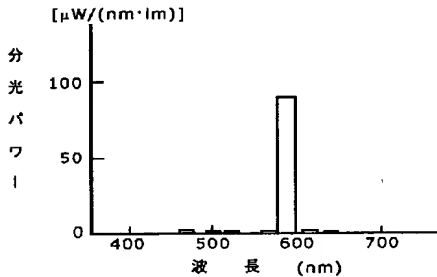
【図2】図1に示すナトリウム放電ランプにフィルターを施した場合の分光分布を示すグラフである。

【図3】可視光の波長領域である380~780nmの比視感度曲線を示す図である。

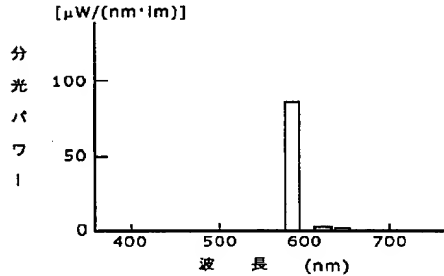
【図4】実施例1で使用したレジスト被膜の吸光度曲線を示す図である。

【図5】蛍光灯（昼光色（D））の分光分布を示す図である。

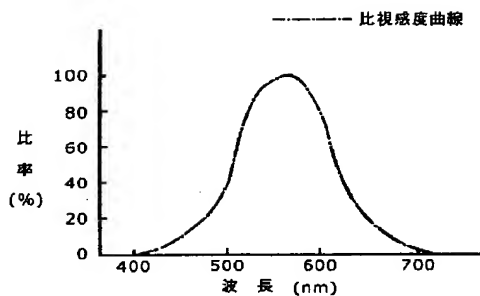
【図1】



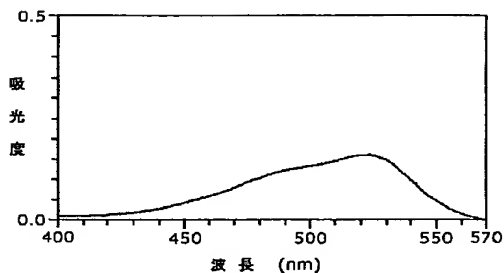
【図2】



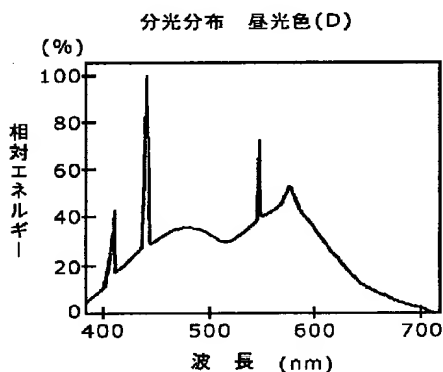
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 木暮 英雄  
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内
- (72)発明者 小木曾 章  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内
- (72)発明者 三沢 伝美  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内
- (72)発明者 西本 泰三  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

- (72)発明者 塚原 宇  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内
- (72)発明者 詫摩 啓輔  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内
- Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AC01 AC08 AD03  
BE00 CA28 CB52  
4J011 RA03 RA07 RA10 RA11 RA12  
SA78 SA86 SA90 TA07 UA02  
UA06 WA01